

(11)Publication number:

10-251319

(43)Date of publication of application: 22.09.1998

(51)Int.CI.

C08F 4/52 C08F110/02 C08F112/08 C08F210/02 C08F297/02 (C08F210/02 C08F212:08

(21)Application number: 09-054595

(71)Applicant: RIKAGAKU KENKYUSHO

(22)Date of filing:

10.03.1997 (72)Inventor: KOU SHIYOUMIN

WAKATSUKI YASUO

(54) POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for polymerizing styrene or ethylene by using a divalent samarium complex.

SOLUTION: Styrene and/or ethylene is polymerized in the presence of a divalent samarium complex expressed by the formula: [Cp*Sm(ArO)Cp*X (THF)2]n [X is an alkali metal ion; Cp* is a pentamethylcyclopentadienyl ligand; ArO is an aryloxide ligand; THF is a tetrahydrofuran ligand; (n) means that the complex is a polymeric complex] or the formula: (ArO)2Sm(THF)3, preferably under a pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

18.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP) (12)公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平10-251319

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示簡所
CO8F 4/52			CO8F 4/52		
110/02			110/02		
112/08			112/08		
210/02			210/02		
297/02			297/02		
		審查請求	未請求 請求	項の数 7 OL (全 5 頁)	最終頁に続く
21)出顧番号	特願平9-545	9 5	(71)出願人	0 0 0 0 0 6 7 9 2	
				理化学研究所	
(22)出順日	平成9年(199	7)3月10日		埼玉県和光市広次2番1号	
			(72)発明者	侯 召民	
				埼玉県和光市広沢2番1号	型化学研究所
				内	
			(72)発明者	若規 康雄	
				埼玉県和光市広沢2番1号	型化学研究所
				内	
			(74)代理人	弁理士 塩澤 芽夫 (外	2名)

(54) 【発明の名称】 瓜合方法

(57) 【要約】

【課題】 スチレンやエチレンの重合方法を提供する。 【解決手段】 [Cp' Sm(OAr) Cp' X(THF):]。 (X はアル カリ金属イオン; Cp はペンタメチルシクロペンタジエ ニル配位子; ArO はアリールオキシド配位子; THF はテ トラヒドロフラン配位子;n は該錯体がポリメリック錯 体であることを示す)又は式:(ArO),Sm(THF),(ArO は 上記と同じである)で扱される二価サマリウム錯体の存 在下で好ましくは加圧下にスチレン及び/又はエチレン の重合を行う方法。

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式: [Cp' Sm(OAr) Cp' X(THF):]。 (式中、X はアルカリ金属イオンを示し、Cp' はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、ArO はアリールオキシド配位子を示し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示し、n は該錯体が [Cp' Sm(OAr) Cp' X(THF):]を繰り返し単位とするポリメリック錯体であることを示す) で表される二価サマリウム錯体の存在下で常圧ないし加圧下にスチレン及び/又はエチレンの重合を行う方法。

【 請求項 2 】 X がカリウムイオンであり、アリールオキシド配位子が 2: 6-ジ-tert-ブチル-4- メチルフェノキシド配位子又は 2. 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド配位子である錯体を用いて重合を行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項3】 スチレン及びエチレンのブロック共重合を行う請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 重合を 1.000気圧以上の圧力下で行う請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

【訪求項5】 式: (Ar0), Sm(THF), (Ar0 はアリールオキシド配位子を示す) で表される二価サマリウム錯体の存在下で 1,000気圧以上の圧力下にスチレン及び/又はエチレンの重合を行う方法。

【請求項7】 スチレン及びエチレンのブロック共重合を行う請求項5又は6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の風する技術分野】本発明は、二価サマリウム錯体を用いてスチレン及び/又はエチレンの重合を行う方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】二価ランタノイドである二価サマリウム (Sm)の錯体については、従来、Cp (ペンタメチルシク ロペンタジエニルアニオン)や I など同一の配位子を 複数個有する錯体を中心に研究が進められてきた。最 近、新規な配位子を有するランタノイド錯体として、ビ スアリールオキシドアニオン(ArO))を配位子とするニ 価ランタノイド錐体(ArO):Ln (LnはSm又はYbを示し、Ar 0 は2,6-ジ-tert-ブチル-4- メチルフェノキシドアニオ ンを示す) についての特徴ある反応性が報告され、アリ ールオキシド配位子がランタノイド錯体に対して有用な 配位子であることが明らかにされた(Hou, Z., ct al., J. Am. Chem. Soc., 117, pp. 4421-4422, 1995; Yoshim ura, T., et al., Organometallics, 14, pp. 4858-486 4, 1995; Hou, Z., et al., J. Am. Chem. Soc., 116, p p.11169-11170、1994)。しかしながら、異なる配位子を 有するサマリウム錯体は配位子の再配列などによって合 成が困難であり、ほとんど研究されていない。

【0003】例えば、二価サマリウムアミド鉛体Sm[N(S iMc:),],(THF), (Mc: メチル基; THF:テトラヒドロフラ ン配位子) を二当旦の2,6-ジ-tert-プチル-4- メチルフ ェノールなどのヒドロキシアリール化合物と反応させる と、対応する二価サマリウムアリールオキシド錯体(Ar 0):Sm(THF), が得られること、並びに、この錯体を1:と 反応させるとアリールオキシド配位子を有する三個のサ マリウム・ヨウ化物:(ArO),Sm(THF),Iが得られること が知られている (日本化学会平成7年春季年会, 演題番 号3H5/43、京都市)。これらはいずれもモノマーとして 単雌することができるものの、オレフィン重合などの触 媒としての有用性はほとんどないことが知られている。 【OOO4】 及近、[Cp 'Sm(OAr) Cp'K(THF):]. (式 中、Cp はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を 示し、ArO は2.6-ジ-tert-プチル-4- メチルフェノキシ ド配位子を示す、THF はテトラヒドロフラン配位子を示 し、n は該錯体が [Cp' Sm(OAr) Cp' K(THF):]を繰り返 し単位とするポリメリック錯体であることを示す)で表 される二価のサマリウム錯体が提案された(日本化学会 第70春季年会、演題番号 2B114、1996年 3 月 29日; 希土 類 No.28、日本希土類学会発行、1996年5月16日)。 し かしながら、これらの触媒がオレフィン重合に有用であ ることは上記の学会報告には示唆ないし教示がない。

[0005]

30

【発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段】本発明は、触媒としてサマリウム錯体を用いたスチレン及び/又はエチレンの重合方法、好ましくはスチレン及びエチレンをブロック共重合する方法を提供するものである。本発明者らは、上配の【Cp'Sm(OAr) Cp'K(THF):】。で表されるサマリウム錯体がスチレン及び/又はエチレンの重合に有用であること、並びに、下において極めて収率よくポリスチレン及び/又はポリエチレン、好ましくはスチレン及びエチレンのブロック共重合体を製造できることを見いだした。また、本発明者において効率よく上配の重合反応が進行することを見いだした。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

【0006】すなわち本発明は、式:(Ar0), Sm(THF)
, (Ar0 はアリールオキシド配位子を示す)で扱される
二価サマリウム錯体の存在下で 1,000気圧以上の圧力下
にスチレン及び/又はエチレンの瓜合を行う方法を提供
するものである。この発明の好ましい態様によれば、ア
リールオキシド配位子が2.6-ジ-1cr1-ブチル-4-メチル
フェノキシド配位子又は2.6-ジ-1cr1-ブチルフェノキシ
ド配位子である錯体を用いて瓜合を行う上配の方法; 並
びに、スチレン及びエチレンの共瓜合、好ましくはスチ
50 レン及びエチレンのブロック共瓜合を行う上配の方法が

30

提供される。

【0007】また、本発明の別の態様によれば、式: [Cp' Sm(OAr) Cp' X(THF):]。 (式中、X はアルカリ金 属イオンを示し、Cp はペンタメチルシクロペンタジエ ニル配位子を示し、Ar0 はアリールオキシド配位子を示 し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示し、n は該錯 体が [Cp' Sm(OAr) Cp' X(THF):]を繰り返し単位とする ポリメリック鉛体であることを示す)で表される二価サ マリウム錯体の存在下で常圧ないし加圧下にスチレン及 び/又はエチレンの重合を行う方法が提供される。この 発明の好ましい態様によれば、アリールオキシド配位子 が2,6-ジ-tert-ブチル-4- メチルフェノキシド配位子又 は2.6-ジ-leri-ブチルフェノキシド配位子である錯体を 用いて重合を行う上記の方法;スチレン及びエチレンの 共重合、好ましくはスチレン及びエチレンのプロック共 重合を行う上記の方法;並びに、重合を 1,000気圧以上 の圧力下に行う上記の方法が提供される。

[8000]

【発明の実施の形態】本発明の方法の第一の態様では、触媒として式(1): [Cp' Sm(OAr) Cp' X(THF):]。 (式中、X はアルカリ金属イオンを示し、Cp' はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、ArO はアリールオキシド配位子を示し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示し、n は該錯体が [Cp' Sm(OAr) Cp' X(THF):]を繰り返し単位とするポリメリック錯体であることを示す)で表される二価サマリウム錯体を用いて、常圧又はカーで表される二価サマリウム錯体を用いて、常圧又はスチレン及びエチレンの共正合、さらに好ましくはスチレン及びエチレンの共正合、さらに好ましくはスチレン及びエチレンの共正合、さらに好ましくともでいる。

[0009] また、本発明の第二の態様では、式(II): (Ar0): Sm(THF); (Ar0 はアリールオキシド配位子を示す) で表される二価サマリウム錯体を用いて、スチレン及び/又はエチレンの正合、好ましくはスチレン及びエチレンのプロック共重合を 1,000気圧以上の圧力下で行うことを特徴としている。

【0010】式(1) 及び式(11)の錯体において、アリールオキシド配位子としては、好ましくは趾換フェノキシドアニオンを用いることができ、趾換フェノキシドアニオンとしては、例えば、ベンゼン駅上に1個又は2個以上、好ましくは2個又は3個のアルキル基が囮換したのであることができる。ベンゼン駅上の2個以上のアルキル基を有する場合、これらのアルキル基は同一でも異なっていてもよく、これらのアルキル基のうちの2個がそれぞれベンゼン駅上の2-位及び6-位(フェノキシドのベンゼン駅においてオキシド基が趾換した炭素原子を1-位とする)に趾換して、2.6-ジアルキル趾換フェノキシドアニオンを形成していることが好ましい。

【0011】ベンゼン環上の2-位及び6-位に囮換するア

ルキル基としては、錯体の安定性などの観点から、イソプロピル基、lert-ブチル基、ネオペンチル基などの立体的に結高い Co-Co アルキル基を用いることが好適である。例えば、2.6-ジ-tert-ブチルフェノキシドアニオン、2.6-ジネオペンチルフェノキシドアニオン、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシドアニオン、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシドアニオン、又は2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシドアニオン、又は2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシドアニオンなどを用いることができる。これらのうち、ベンゼン駅の2-位及び6-位がともに tert-ブチル基で置換されたフェノキシドアニオン(2.6-ジ-tert-ブチルフェノキシドアニオン)が特に好ましい。

【0013】式(1) で表される錯体において、X として

はカリウムイオンやナトリウムイオンなどのアルカリ金 **屈イオンを用いることができ、好ましくは、カリウムイ** オンを用いることができる。また、上記の錯体における nは、錯体中のCp が架橋することにより、この錯体が、 [Cp'Sm(OAr) Cp'X(THF):]を繰り返し単位とするポリ メリック構造を有していることを示す。上記の式により 示される錯体における上記繰り返し単位の数(いわゆる 重合度)は特に限定されず、実質的にポリメリック構造 を有するものはいずれも本発明の方法に使用できる。 【0014】式(11)で表される錯体は、公知の方法(例 えば、Jesorka, A. ら, 日本化学会平成7年容季年会, 液題番号3H5/43、京都市、1995年; Inorg. Chem., 35, pp.7190-7195, 1996) に従い、二価サマリウムアミド錯 体 Sm[N(SiMe:):]:(THF): (SiMe::トリメチルシリル 基) に二当鼠のヒドロキシアリール化合物を反応させる ことにより容易に製造することができる。ヒドロキシア リール化合物としては、所望のアリールオキシド配位子 に対応する化合物を用いればよく、例えば、2.6-ジ-ter t-ブチル-4- メチルフェノキシドアニオンを配位子とし て導入する場合には、ヒドロキシアリール化合物2.6-ジ -tert-ブチル-4- メチルフェノールを用いればよい。ま た、式(!)で示される錯体は、式(!!)で表される錯体を

2 当鼠のCp'X (X及びCp' は上配のとおりであり、X と

50 してはカリウムイオンが好ましい)とテトラヒドロフラ

(4)

-10

ン中で反応させることにより収率よく製造することがで きる。

【0015】これらの触媒を用いたスチレン及び/又は エチレンの重合は、例えば、トルエンなどの不活性溶媒 中でモノマー1モルに対して 0.0002 ~0.005 モル程 度、好ましくは 0.001~0.002 モル程度の量の触媒を用 いて行うことができる。モノマーとして用いるスチレン やエチレンとしては、無置換のものの他、フェニル環上 や二重結合を構成する炭素原子上に1個又は2個以上の 低級アルキル基やハロゲン原子などの置換基を有するも のを用いてもよい。本明細書において「スチレン」及び 「エチレン」という用語は、無置換スチレン及び置換ス チレン、並びに無置換エチレン及び置換エチレンを包含 する概念として用い、これらの物質からなる群から選ば れる2種以上のモノマーを適宜組み合わせて用いてもよ い。本発明の方法は、特にスチレンとエチレンを共重合 するために有用であり、特に、両者をブロック共重合す るために極めて有用である。

【0016】溶液中での上記モノマーの濃度は特に限定 されないが、例えば、 1~20 %(V/V) 、好ましくは 10% 20 (V/V) 程度の濃度で反応を行うことができる。式(I) の 触媒を用いる場合には重合反応を常圧で行ってもよい が、反応を加圧下に行うことが好ましい。例えば、1,00 0 気圧以上、好ましくは 2,000気圧以上、より好ましく は 2.500気圧程度の加圧下に反応を行えばよい。また、 スチレンを重合する際には、反応系内のモノマー濃度を 高めることにより、重量平均分子量が10万以上、好まし くは50万以上の重合体を製造することが可能である。式 (II)の触媒を用いる場合には、重合反応を加圧下に行う 必要があり、例えば、1.000 気圧以上、好ましくは 2.0 30 00気圧以上、より好ましくは 2.500気圧程度の加圧下に 反応を行うことができる。重合温度は特に限定されず、 室温下ないし100 ℃程度までの加温下(例えば60℃程 皮) で瓜合を行うことができる。

[0017]

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に 説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定され ることはない。

例 1 : Sm[N(SiMe:):]:(THF): (4.44 g, 7.21 mmol)をテ トラヒドロフラン(50 ml) に溶解し、20 ml のテトラヒ 40 いた。反応温度および反応時間、並びに重合体の収率及 ドロフランに溶解した 2.6- ジターシャリープチル-4-メチルフェノール (3.18 g, 14.42 mmol) を加えて室温 で 2 時間投掉した。溶媒を減圧留去して得られた残渣を ヘキサンで洗浄し、テトラヒドロフラン/トルエンから 再結晶してフェノキシド・サマリウム錯体 Sm(OAr),(TH F): (OAr: 2,6-di-tcrt-プチル-4- メチルフェノキシド 配位子: 錯体1) を黒褐色結晶として得た(4.81 g, 5.9 7 mmol, 収率 83%)。

Anal. Calcd. for C42H10OsSm: C, 62.67%; H, 8.76%. Found: C, 62.30%, H, 8.81%.

【0018】上記錯体 Sm(OAr);(THF); (0.805 g, 1.00 mmol)を 10 mlのテトラヒドロフランに溶解し、Cp'K (0.35 g, 2.01 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (2 m 1) に加えて室温で約18時間攪拌した。反応液を濾過し て母被を放圧濃縮した後、残査にテトラヒドロフランを 加えて析出物を過去して暗緑色の母液を得た。この母液 を濃縮して結晶化させ、さらにテトラヒドロフランを加 えて沈殿を過去して緑褐色の母液を得た。この分液の溶 媒を留去して残査を結晶化させ、得られた結晶を濾取し てテトラヒドロフランから再結品してサマリウム錯体 [Cp' Sm(OAr) Cp'K(THF),]。(ArO: 2,6-ジターシャリー ブチル-4-メチルフェノキシド配位子:錯体2)を得 た。

Anal. Calcd. : C, 62.72%; H, 8.45%. Found: C, 63.3 9%, H. 8, 11%,

【0019】この錯体の単結晶 (0.40×0.35×0.20 mm) をX線解析に付したところ以下の結晶データが得られ、 この結晶が [Cp' Sm(OAr) Cp' K(THF):]を一単位として Cp・が架橋したポリメリック構造を有していることが確 認された。

a=13.002 (3); b=17.202 (4); c=10.373 (6) Å $\alpha = 91.40$ (3)°; $\beta = 103.97$ (3)°; $\gamma = 100.38$ (2)° 单位体積: 2209 (1) A ; 結晶系:三斜晶系;空間群: P-1 (#2)

[0020]例2

例1で得たサマリウム錯体を用いてスチレンの重合、エ チレンの重合、及びスチレンとエチレンの共重合を行っ た。スチレンの重合については、常圧 (1 alm)の反応で は、トルエン (12 ml)中にサマリウム触媒 (0.1 mmol) 及びスチレン (1.2 ml) を含む反応液を用い、加圧下 (2500 atm) の反応では、トルエン (3.5ml) 中にサマリ ウム触媒 (0.1 mmol) 及びスチレン (1.5 ml) を含む反 広波を用いた。エチレンの重合については、トルエン (10 ml)中にサマリウム触媒 (0.05mmol)とエチレン (1 気圧) を含む反応液を用いた。共重合については、トル エン (10 ml)中にサマリウム触媒 (0.05 mmol)、スチレ ン (6 ml)、及びエチレン(I 気圧)を含む反応液を用 び分子量を表1に示す(表中のモノマーにおけるSI及び EIはそれぞれスチレン及びエチレンを示し、SI/EI はス チレン及びエチレンの組み合わせを示す)。 これらの結 果から、上記の二価サマリウム錯体がスチレンの重合、 及びスチレンとエチレンの共重合に有用であることが明 らかである。

[0021]

【 表 1 】

1							ο.
 錯体 1 ''		 25℃	2500	2	64%	2.67	1.29
錯体 2 2,	Sı	0	1	4	20%	40.7	1.87
n	Sı	2 5	1	4	70%	44.5	2.76
, ·	Sı	60	1	1.5	100%	20.2	2.16
n	Sı	2 5	2500	2	100%	59.5	2.84
n	Εt	2 5	3	0.17	1.55g ⁵	124.0	2.75
n	St/Et	2 5	1	1.5	1.1g*) 4)	21.7	2.30

^{&#}x27;'Sm(OAr):(THF):: ArO は 2,6-di-tert-Bu-4-Me-phenoxy基

[0022]

【発明の効果】本発明の方法によれば、二価サマリウム **錯体を用いてスチレン及び/又はエチレンの重合を効率** ク共重合を行うことができるので有用である。

的に行うことができる。特に、本発明の方法によれば、 従来ほとんど報告がないスチレン及びエチレンのブロッ

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号 FI

技術表示箇所

//(C08F210/02 212:08

BEST AVAILABLE CUP!

^{&#}x27;'' [Cp ' Sm(OAr) Cp' K(THF).]. ; ArO は 2,6-di-tert-Bu-4-Me-phenoxy基

^{*)} 生成物の重畳平均分子量

^{**)} 生成物の数平均分子量

^{*)} 生成物の収量(g)

^{*&}lt;sup>1</sup> スチレン/エチレン=0.65